

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
7. Februar 2002 (07.02.2002)

PCT

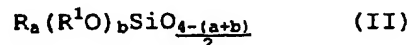
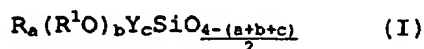
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/10501 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: D06M 15/643, C08G 77/04, D06P 5/00 (72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MESSNER, Michael [DE/DE]; Siedlung 10, 1665 Semmelsberg (DE).
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/03292 HERZIG, Christian [DE/DE]; Ludwig-Felber-Strasse 16, 83329 Waging am See (DE). SCHATTENMANN, Wolfgang [DE/DE]; Burg 13, 84489 Burghausen (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 22. März 2001 (22.03.2001) (74) Anwälte: DEFFNER-LEHNER, Maria usw.; Wacker-Chemie GmbH, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
(25) Einreichungssprache: Deutsch (81) Bestimmungsstaaten (national): BR, CN, CZ, HU, ID, IN, JP, MX, PL, US.
(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch (84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
(30) Angaben zur Priorität: 100 36 694.5 27. Juli 2000 (27.07.2000) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).
Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR TREATING ORGANIC FIBRES BY MEANS OF AMINOFUNCTIONAL ORGANOSILICON COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR BEHANDLUNG VON ORGANISCHEN FASERN MIT AMINOFUNKTIONELLEN ORGANOSILICIUMVERBINDUNGEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for treating organic fibres in jet dyeing machines by means of aqueous formulations of aminofunctional organosilicon compounds containing (a) at least one siloxane unit of general formula (I) wherein R is the same or different and represents a monovalent, optionally halogenated hydrocarbon radical comprising 1 to 18 carbon atoms per radical; R¹ is the same or different and represents a hydrocarbon radical comprising 1 to 8 carbon atoms per radical; a represents 0, 1, 2 or 3, b represents 0, 1, 2 or 3, and c represents 1, 2 or 3, provided that the sum of a+b+c is less than or equal to 3; Y represents a monovalent organic radical comprising at least 2 positively charged nitrogen atoms, provided that at least three carbon atoms which can be optionally split or substituted by separate heteroatoms are found respectively between the positively charged nitrogen atoms in radical Y, and provided that the organosilicon compounds contain at least 0.35 wt. % of positively charged nitrogen atoms, and (b) at least one siloxane unit of general formula (II) wherein R, R¹, a and b have the designation cited above, provided that the sum of a+b is less than or equal to 3.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Behandlung von organischen Fasern mit wässrigen Zubereitungen von aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen enthaltend (a) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel (I), wobei R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, R¹ gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, a 0, 1, 2 oder 3 ist, b 0, 1, 2 oder 3 ist, c 1, 2 oder 3 ist, mit der Massgabe, dass die Summe a+b+c≤3 ist, Y einen einwertigen mindestens 2 positiv geladene Stickstoffatome aufweisenden organischen Rest bedeutet, mit der Massgabe, dass sich zwischen den positiv geladenen Stickstoffatomen im Rest Y jeweils mindestens drei Kohlenstoffatome, die gegebenenfalls durch separate Heteroatome unterbrochen oder substituiert sein können, befinden und mit der Massgabe, dass die Organosiliciumverbindungen mindestens 0,35 Gew.-% positiv geladene Stickstoffatome enthalten, und (b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel (II), wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Massgabe, dass die Summe a+b≤3 ist, in Düsenfärbemaschinen.

WO 02/10501 A1

WO 02/10501 A1



Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

**Verfahren zur Behandlung von organischen Fasern mit
aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von
5 organischen Fasern mit aminofunktionellen
Organosiliciumverbindungen.

Aus der Literatur sind Ammoniumgruppen tragende Siloxane schon
lange bekannt, für die Herstellung werden hierbei verschiedene
10 Wege beschrieben: Eine Syntheseroute, wie z. B. in GB-A 2 201
433 beschrieben, geht hierbei von epoxifunktionellen Siliconen
aus, die durch eine Hydrosilylierungsreaktion von Si-H Gruppen
tragenden Siloxanen mit einem eine Vinylgruppe tragenden Epoxid
(z. B. Allylglycidether) erhalten werden, und setzt diese
15 epoxifunktionellen Silicone mit Ammoniumsalzen tertiärer Amine
zu Ammoniumgruppen tragenden Siliconen um. Eine weitere
Möglichkeit besteht darin zunächst ein Aminoalkylgruppen
tragendes Siloxan herzustellen und dieses anschließend mit
Alkylierungsmitteln zu quaternieren, wie dies beispielsweise in
20 EP-A 436 359 beschrieben wird.

In DE-A 196 52 524 ist die Eignung Ammoniumgruppen tragender
Siloxane für die Textilausrüstung beschrieben, wobei die durch
Alkylierung von klassischen Aminosiloxanen mit
25 Alkylsulfonsäureestern erhaltenen Polyorganosiloxane eine
verbesserte Laufstabilität der Flotte, insbesondere bei pH-
Werten größer 7, bewirken.

Die in der Textilveredelung heute als Weichmacher eingesetzten
30 Aminosiloxane tragen in ihrem weit überwiegenden Anteil
Aminoethylaminopropylseitengruppen oder
Aminopropylseitengruppen. Die Aminosiloxane werden
üblicherweise in Form von Emulsionen aufgebracht. Dies stellt
den letzten Arbeitsgang, die sogenannte Ausrüstung, bei der
35 Erzeugung von textilen Flächengebilden dar und kann durch

sogenannte Zwangsapplikation (z. B. im Foulard) oder aufgrund des kationischen Charakters der Aminosiloxane grundsätzlich auch im Ausziehverfahren geschehen.

- 5 Für die Färbung von Textilien im Ausziehverfahren können verschiedene Apparaturen eingesetzt werden. Gebräuchlich sind hierbei Maschinen die sich in solche vom Typ Haspelkufe und in , solche vom Typ Düsenfärbemaschine einteilen lassen. Bei der Haspelkufe lässt man hierbei den zu behandelnden Stoff in
- 10 Strangform mittels eines Walzensystems in der Flotte zirkulieren (s. a. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A26, S. 368, Kap. 2.2.4.2). Zwar kann durch die Zirkulation des an den Enden zusammengenähten Strangs durch die Flotte eine gleichmäßige Färbung erreicht werden, dies hat
- 15 jedoch zur Voraussetzung, dass die Ware unter dem Flottenspiegel verweilen kann. Das erfordert aber wiederum ein sehr hohes Flottenverhältnis (= Verhältnis von Flottenvolumen pro Gewichtseinheit behandelter Stoff). Die Restflotte muss als Abwasser entsorgt werden, was ein erhebliches Kosten- und
- 20 Umweltproblem darstellt, so dass diese Technologie heute als veraltet gilt. Um dieser Problematik Rechnung zu tragen, wurden Düsenfärbemaschinen (Jet-Färbemaschinen) entwickelt, die heute den weit überwiegenden Anteil der in der Ausziehfärberei eingesetzten Färbeapparate darstellen (s. a. Ullmann's
- 25 Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A26, S. 368, Kap. 2.2.4.3). Hierbei wird nicht nur der Stoff in Form eines an den beiden Enden zusammengenähten Stranges zirkuliert, sondern auch die Flotte im Kreis geführt. Diese wird dabei unter hohem Druck auf den durch eine Ringdüse laufenden Stoff gepumpt, so dass
- 30 das behandelte Textil sehr homogen von der Flotte durchspült und so eine egale Färbung erhalten wird. Die überschüssige Flotte sammelt sich am Boden des Stofflagerbehälters und wird im Kreislauf wieder zur Düse gepumpt. Grundsätzlich unterscheidet man bei den Düsenfärbemaschinen zwischen
- 35 "Overflow"- und "Airflow"-Düsenfärbeapparaten. Bei ersteren

wird die reine Flotte zirkuliert, bei letzteren wird zusätzlich Luft in die Ringdüse eingeblasen, so dass ein Flüssigkeits/Luftgemisch auf den Stoff gepumpt wird.

- 5 So vorteilhaft die starke Flottenturbulenz im Färbeprozess ist, so groß sind die Schwierigkeiten bei der Ausrüstung von Textilien in Düsenfärbemaschinen mit Aminosiliconemulsionen. Die Aminosiliconemulsionen zeigen im Normalfall aufgrund ihrer kationischen Ladung zwar eine ausreichende Faseraffinität und
10 lassen sich daher in Haspelkufen verarbeiten.

- In Düsenfärbeapparaten führt die hohe Flottenturbulenz und die in Pumpe und Ringdüse auftretenden hohen Scherkräfte zu einer sehr starken Schaumentwicklung, die ein Umpumpen und damit die
15 Zirkulation der Flotte unmöglich macht. Darüber hinaus fehlt das im Schaum konzentrierte Tensid bei der Stabilisierung der Aminosiliconemulsion, so dass diese instabil werden kann, das freigesetzte Aminosilicon aufflottiert und so in Form von nurmehr schwer entfernbaren Siliconflecken auf dem behandelten
20 Textil verbleibt. Dies stellt ein nicht tragbares wirtschaftliches Risiko für den Ausrüster dar, so dass für eine Ausrüstung von auf Düsenfärbemaschinen gefärbtem Textil mit Siliconweichgriffmitteln die Ware in einem weiteren Arbeitsgang auf dem Foulard per Zwangsapplikation ausgerüstet wird.

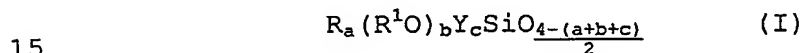
- 25 Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zur Behandlung von organischen Fasern mit aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, wobei die aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen in Wasser löslich
30 oder selbstdispersierend sind und daher wässrige Zubereitungen ohne die Mitverwendung von Tensiden möglich sind, die wässrigen Zubereitungen von aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen unter dem Einfluß von Scherkräften ausreichend stabil sind und nur wenig schäumen und die mit den aminofunktionellen

Organosiliciumverbindungen behandelten organischen Fasern einen weichen Griff aufweisen.

Weiterhin bestand die Aufgabe ein Verfahren zur Behandlung von organischen Fasern mit aminofunktionellen

- 5 Organosiliciumverbindungen bereitzustellen, bei dem eine Arbeits- und Kostenersparnis erzielt wird
Die Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

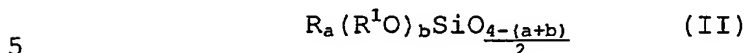
- 10 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Behandlung von organischen Fasern mit wässrigen Zubereitungen von aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen enthaltend
(a) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel



- wobei R gleich oder verschieden ist und einen einwertigen gegebenenfalls halogenierten Kohlenwasserstoffrest mit 1
20 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
R¹ gleich oder verschieden ist und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet,
a 0, 1, 2 oder 3 ist,
25 b 0, 1, 2 oder 3 ist,
c 1, 2 oder 3, ist
mit der Maßgabe, dass die Summe a+b+c ≤ 3 ist,
Y einen einwertigen mindestens 2 positiv geladene Stickstoffatome aufweisenden organischen Rest bedeutet,
30 mit der Maßgabe, dass sich zwischen den positiv geladenen Stickstoffatomen im Rest Y jeweils mindestens drei Kohlenstoffatome, die gegebenenfalls durch separate Heteroatome unterbrochen oder substituiert sein können, befinden und
35 mit der Maßgabe, dass die Organosiliciumverbindung mindestens 0,35 Gew.-% positiv geladene Stickstoffatome enthält,

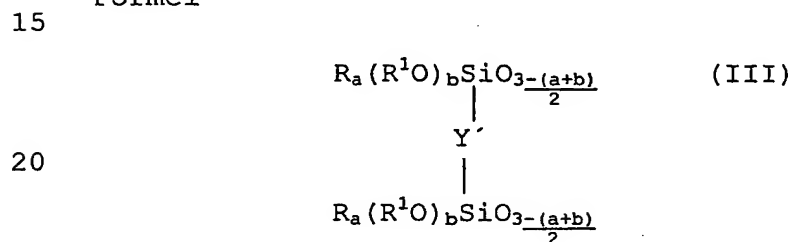
und

(b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel



wobei R, R^1 , a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b \leq 3$ ist, in Düsenfärbemaschinen.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen können weiterhin (c) mindestens eine Brückeneinheit der allgemeinen Formel



wobei R, R^1 , a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b \leq 2$ ist und Y' einen zweiwertigen mindestens 2 positiv geladene Stickstoffatome aufweisenden organischen Rest bedeutet, mit der Maßgabe, dass sich zwischen den positiv geladenen Stickstoffatomen im Rest Y' jeweils mindestens drei Kohlenstoffatome, die gegebenenfalls durch separate Heteroatome unterbrochen oder substituiert sein können, befinden, enthalten.

35

Beispiele für Reste R sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie

der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste, Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-,
5 m-, p-Tolylreste, Xylylreste und Ethylphenylreste, und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

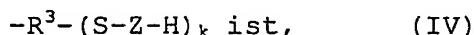
Beispiele für substituierte Reste R sind Halogenalkylreste, wie
10 der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

Bevorzugt ist R ein Methylrest.

15

Beispiele für Reste R^1 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-
20 Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, wobei der Methyl- und Ethylrest bevorzugt sind.

Als erfindungsgemäße aminofunktionelle
25 Organosiliciumverbindungen können solche eingesetzt werden, die durch Pfropfcopolymerisation von ethylenisch ungesättigten, Aminogruppen aufweisenden Monomeren auf Mercaptosiloxane hergestellt werden, und die in DE-A 198 02 069 (incorporated by reference), insbesondere Seite 3, Zeile 4 bis Seite 4, Zeile 30
30 und Seite 6, Zeile 33-46, beschrieben sind. Y ist dabei vorzugsweise ein Rest der Formel



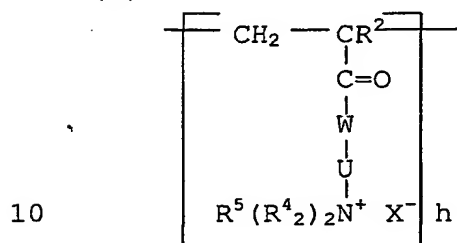
35 wobei R^3 ein zweiwertiger oder dreiwertiger linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10

Kohlenstoffatomen, der durch separate Heteroatome unterbrochen oder substituiert sein kann,

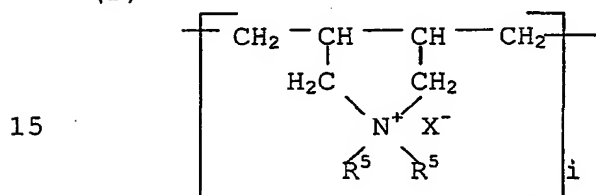
k 1 oder 2,

und Z ein Rest ausgewählt aus der Gruppe der Reste

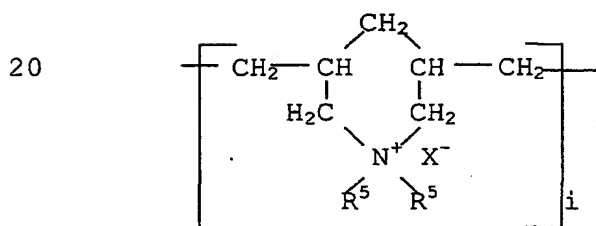
5 (A)



(B)



(C)



25 und Mischungen aus den vorstehend genannten Resten (A), (B) und (C),

ist, wobei R^2 ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

30 R^4 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

R^5 ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

35 W $-\text{NR}^2-$ oder $-\text{O}-$ (wobei R^2 die oben dafür angegebene Bedeutung hat),

U ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen,

X⁻ ein in wässriger Lösung stabiles, negativ geladenes Ion
h 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 250 und

5 i 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 400 ist,
mit der Maßgabe, dass die Summe $h+i>5$ ist.

10 , Zwischen den positiv geladenen Stickstoffatomen im Rest Y befindet sich daher vorzugsweise ein Kohlenwasserstoffrest mit mindestens drei Kohlenstoffatomen, der durch eine $-C(=O)O-$ oder $-C(=O)NR^2-$ oder $-O-$ Gruppe substituiert sein kann.

Bevorzugt ist R^2 ein Wasserstoffatom oder ein Methylrest.

15 Der Reste R^3 sollte keine leicht hydrolysierbaren Gruppen, wie
beispielsweise Estergruppierungen, sowie keine ungesättigten
und/oder keine Protonen abspaltenden Gruppierungen aufweisen.
Beispiele für Reste R^3 sind Alkylenreste mit 2 bis 10
Kohlenstoffatomen, wie Propylenreste, 2-Methylpropylenrest,
20 Butylenreste und Decanyleste. Beispiele für durch separate
Heteroatome substituierte Reste R^3 sind mit Hydroxy-, Halogen-
oder Alkoxygruppen substituierte Alkylenreste mit 2 bis 10
Kohlenstoffatomen. Beispiele für durch separate Heteroatome
substituierte Reste R^3 sind Alkylenreste mit 2 bis 10
25 Kohlenstoffatomen, die durch ein oder zwei Heterogruppierungen
ausgewählt aus der Gruppe von Ether-, Thioether-, Amino-,
Carboxyl-, Carbamid- und Sulfonamidgruppen unterbrochen sind.
Beispiel dafür ist die

30 $-(CH_2)_3-N-(CH_2)_2-NH(C=O-CH_2)-$ Gruppierung.
 $\quad \quad \quad |$
 $\quad \quad \quad O=C-CH_2-$

Beispiele für Reste R^4 sind substituierte oder unsubstituierte Alkyl-, Aryl- oder Alkarylreste.

Beispiele für Reste R^5 sind substituierte oder unsubstituierte gesättigte oder ungesättigte Alkyl-, Aryl- oder Alkarylreste. Bevorzugt ist R^5 ein Wasserstoffatom.

- 5 Beispiele für den Rest U ist ein linearer oder verzweigter Alkylenrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen.

, Bevorzugt ist h 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 150, besonders bevorzugt ist h 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 100.

10

Bevorzugt ist i 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 300, besonders bevorzugt ist i 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 200.

- 15 Die Herstellung dieser Organosiliciumverbindungen ist in der oben erwähnten DE-A 198 02 069 (incorporated by reference), Seite 5, Zeile 6 bis Seite 6, Zeile 46, beschrieben.

Die Protonierung der Stickstoffatome erfolgt dann durch Umsetzung mit Säuren.

- 20 Quarternierte Stickstoffe enthaltende Organosiliciumverbindungen dieses Typs können durch den Einsatz von quartäre Ammoniumgruppen tragenden Acrylaten, wie z. B.

Trimethylammoniummethylester, oder aber durch die nachträgliche Alkylierung der oben beschriebenen Aminogruppen tragenden Organosiliciumverbindungen mit gängigen

- 25 Alkylierungsmitteln, wie z. B. Butylbromid, p-Toluol-sulfonsäuremethylester oder Benzylchlorid, erfolgen.

Die so erhaltenen Organosiliciumverbindungen sind vorzugsweise in Wasser löslich oder selbstemulgierend.

- 30 Als erfindungsgemäße Organosiliciumverbindungen können solche eingesetzt werden, die durch Umsetzung von (Poly)aminen mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen erhalten werden.

Enthält das (Poly)amin nur ein Stickstoff-gebundenes

- 35 Wasserstoffatom findet eine Monoaddition statt.

Die Monoaddition von (Poly)aminen mit einem N-gebundenen Wasserstoffatom mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen ist bekannt und beispielsweise in US-A 3,389,160 (Union Carbide Corporation) beschrieben.

- 5 Enthält das (Poly)amin mindestens zwei Stickstoff-gebundene Wasserstoffatome findet eine Polyaddition statt. Die Protonierung der Stickstoffatome erfolgt dann durch Umsetzung mit Säuren.

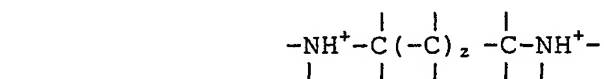
- Werden die erfindungsgemäßen Ammoniumgruppen aufweisenden
10 Organosiliciumverbindungen durch die oben genannte Polyaddition hergestellt, enthalten sie dann zusätzlich zu den Einheiten (a) und (b) die Brückeneinheiten (c).

- Als erfindungsgemäße aminofunktionelle
15 Organosiliciumverbindungen können auch solche eingesetzt werden, die hergestellt werden durch Umsetzung von Chloralkylalkoxysilanen, wie Chloralkyldimethoxymethylsilanen, mit (Poly)aminen, wie Hexamethyldiamin, und Equilibrierung der so erhaltenen Aminoalkylalkoxysilane, wie
20 Aminoalkyldimethoxymethylsilane, oder deren Hydrolyse- und/oder Kondensationsprodukte, mit Organopolysiloxanen, wie linearen, endständige Triorganosiloxygruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, linearen, endständige Hydroxylgruppen aufweisenden Organopolysiloxanen, cyclischen
25 Organopolysiloxanen oder Mischpolymerisaten aus Diorganosiloxan- und Monoorganosiloxaneinheiten. Die Protonierung der Stickstoffatome erfolgt dann durch Umsetzung mit Säuren.

- Solche aminofunktionelle Organosiliciumverbindungen sowie deren
30 Herstellung sind bekannt und beispielsweise beschrieben in US-A 2,971,864 (Dow Corning Corporation, ausgegeben am 14.02.1961) und J.L.Speier et al., J. Org. Chem. 36, 3120 (1971).

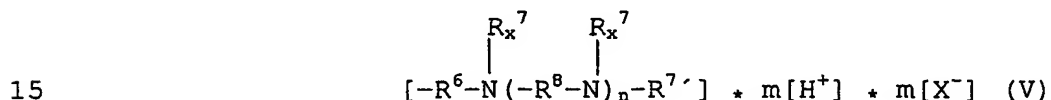
- Werden die erfindungsgemäßen aminofunktionellen
35 Organosiliciumverbindungen nach einem der oben genannten

Verfahren hergestellt, enthält der Rest Y vorzugsweise mindestens eine Gruppierung der allgemeinen Formel



wobei z eine ganze Zahl von 1 bis 20 bedeutet.

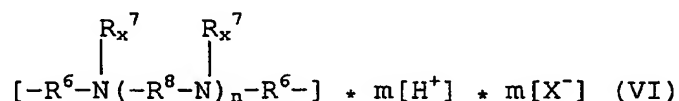
Werden die erfindungsgemäßen aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen nach einem der oben genannten Verfahren hergestellt, ist der Rest Y bevorzugt ein Rest der allgemeinen Formel



wobei R^6 ein zweiwertiger organischer Rest ist,
 R^7 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet,
 $\text{R}^{7'}$ die Bedeutung von R^7 hat, vorzugsweise ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest ist,
 R^8 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10, bevorzugt 3 bis 10, Kohlenstoffatomen je Rest ist,
n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist
m eine ganze Zahl von 2 bis zur Gesamtanzahl der Stickstoffatome in (I), vorzugsweise eine ganze Zahl von 2 bis zur Summe aus n+1 und der Gesamtanzahl aller in den Resten R^3 gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome, ist und x gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist,
 X^- die oben dafür angegebene Bedeutung hat, vorzugsweise ein Säureanion ist, deren korrespondierende Säure einen pK_s -Wert

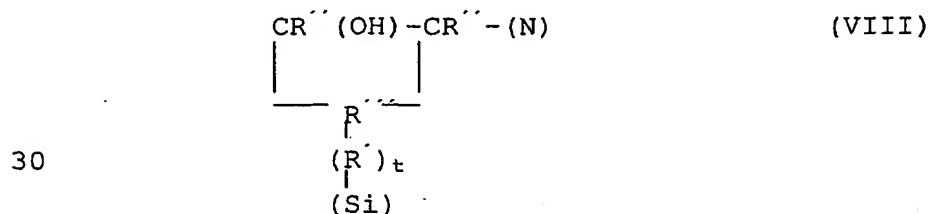
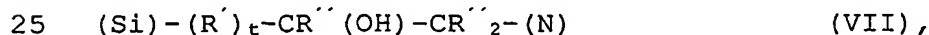
von größer als 0, bevorzugt größer als 2, besonders bevorzugt größer als 3, hat,
mit der Maßgabe, daß die Formel (V) mindestens eine Gruppierung aus zwei protonierten Stickstoffatomen enthält, die über
5 mindestens drei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind,

Bei der Polyaddition enthält die erfindungsgemäße
Organosiliciumverbindung zusätzlich (c) mindestens eine
Brückeneinheit der Formel (III), wobei Y' ein Rest der Formel
10



15 ist, wobei R^6 , R^7 , R^8 , n , m , x und X^- die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
mit der Maßgabe, daß die Formel (VI) mindestens eine Gruppierung aus zwei protonierten Stickstoffatomen enthält, die über mindestens drei Kohlenstoffatome miteinander verbunden
20 sind.

Vorzugsweise ist R^6 ein organischer Rest ausgewählt aus der Gruppe von

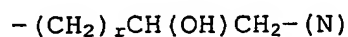
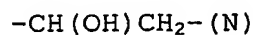


und

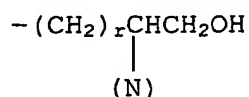
ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest,

wobei (Si)- die Bindung zum Siliciumatom und -(N) die Bindung zum Stickstoffatom bedeutet,
 R' ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein
 5 Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,
 R'' ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,
 R''' einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen je Rest ist und
 10 t 0 oder 1 ist.

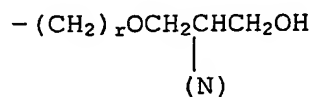
Beispiele für Reste R^6 sind aliphatische, cycloaliphatische und aromatenhaltige zweiwertige organische Reste, die
 15 Hydroxyfunktionen aus der Epoxidringöffnung enthalten, wie



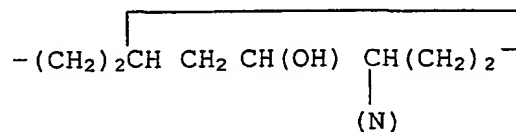
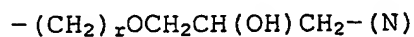
20



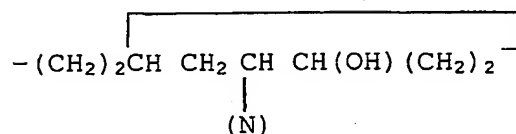
25



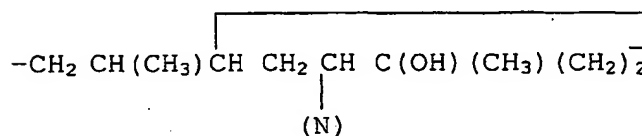
30



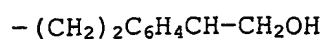
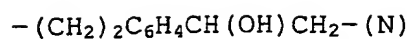
35



40

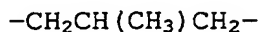
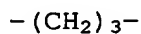
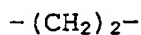
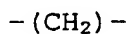


5

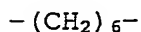
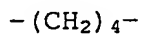
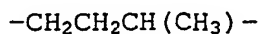


wobei r eine ganze Zahl von 1 bis 20, bevorzugt von 2 bis 8, ist, und -(N) die Bindung zum Stickstoffatom bedeutet und Alkylenreste, wie

15

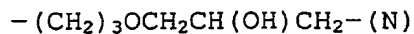


20



25

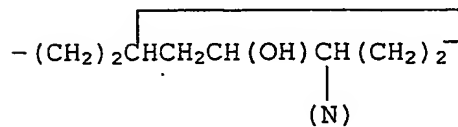
Bevorzugte Reste R⁶ sind



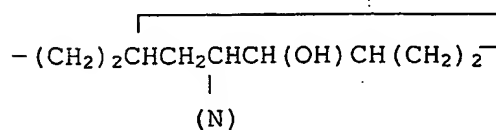
30



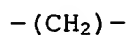
35



40



45



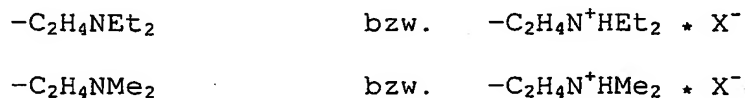
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65
- 70
- 75
- 80
- 85
- 90
- 95
- 100
- 105
- 110
- 115
- 120
- 125
- 130
- 135
- 140
- 145
- 150
- 155
- 160
- 165
- 170
- 175
- 180
- 185
- 190
- 195
- 200
- 205
- 210
- 215
- 220
- 225
- 230
- 235
- 240
- 245
- 250
- 255
- 260
- 265
- 270
- 275
- 280
- 285
- 290
- 295
- 300
- 305
- 310
- 315
- 320
- 325
- 330
- 335
- 340
- 345
- 350
- 355
- 360
- 365
- 370
- 375
- 380
- 385
- 390
- 395
- 400
- 405
- 410
- 415
- 420
- 425
- 430
- 435
- 440
- 445
- 450
- 455
- 460
- 465
- 470
- 475
- 480
- 485
- 490
- 495
- 500
- 505
- 510
- 515
- 520
- 525
- 530
- 535
- 540
- 545
- 550
- 555
- 560
- 565
- 570
- 575
- 580
- 585
- 590
- 595
- 600
- 605
- 610
- 615
- 620
- 625
- 630
- 635
- 640
- 645
- 650
- 655
- 660
- 665
- 670
- 675
- 680
- 685
- 690
- 695
- 700
- 705
- 710
- 715
- 720
- 725
- 730
- 735
- 740
- 745
- 750
- 755
- 760
- 765
- 770
- 775
- 780
- 785
- 790
- 795
- 800
- 805
- 810
- 815
- 820
- 825
- 830
- 835
- 840
- 845
- 850
- 855
- 860
- 865
- 870
- 875
- 880
- 885
- 890
- 895
- 900
- 905
- 910
- 915
- 920
- 925
- 930
- 935
- 940
- 945
- 950
- 955
- 960
- 965
- 970
- 975
- 980
- 985
- 990
- 995
- 1000

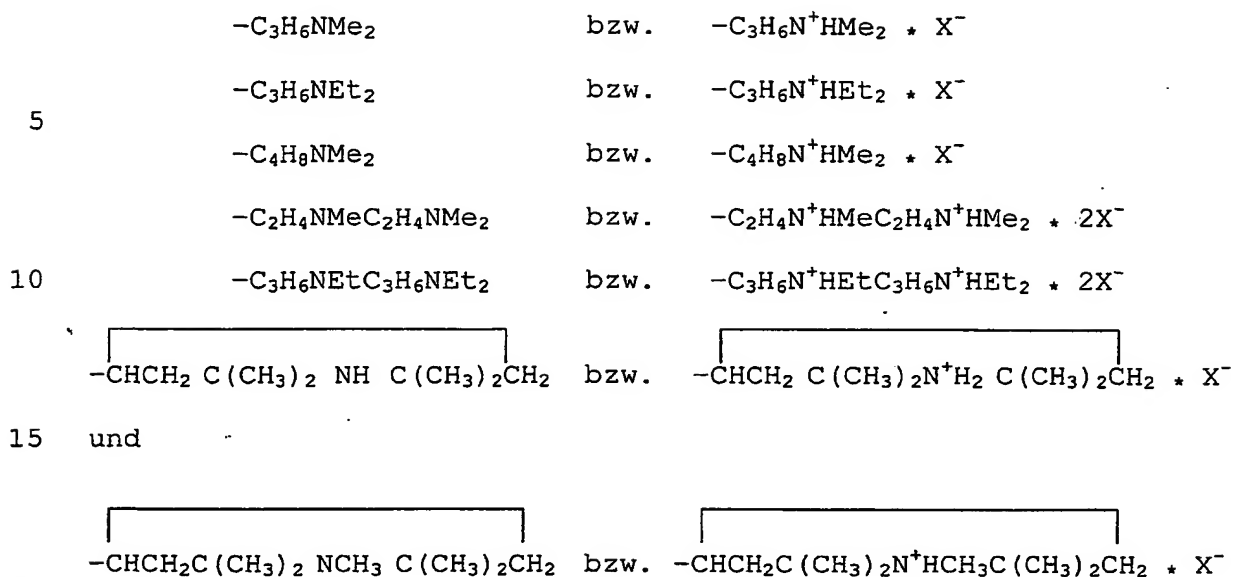
wobei die beiden ersten Reste und der Rest $-(CH_2)_3-$ besonders bevorzugt sind.

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^7 sind Alkylreste, wie der Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, iso-Butyl-, tert.-Butyl-, n-Pentyl-, iso-Pentyl-, neo-Pentyl-, tert.-Pentylrest, Hexylreste, wie der n-Hexylrest, Heptylreste, wie der n-Heptylrest, Octylreste, wie der n-Octylrest und iso-Octylreste, wie der 2,2,4-Trimethylpentylrest, Nonylreste, wie der n-Nonylrest, Decylreste, wie der n-Decylrest, Dodecylreste, wie der n-Dodecylrest, und Octadecylreste, wie der n-Octadecylrest, Cycloalkylreste, wie Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Cycloheptyl- und Methylcyclohexylreste; Arylreste, wie der Phenyl-, Naphthyl-, Anthryl- und Phenanthrylrest, Alkarylreste, wie o-, m-, p-Tolylreste, Xylreste und Ethylphenylreste; und Aralkylreste, wie der Benzylrest, der α - und der β -Phenylethylrest.

Beispiele für halogenierte Reste R^7 sind Halogenalkylreste, wie der 3,3,3-Trifluor-n-propylrest, der 2,2,2,2',2',2'-Hexafluorisopropylrest, der Heptafluorisopropylrest, und Halogenarylreste, wie der o-, m- und p-Chlorphenylrest.

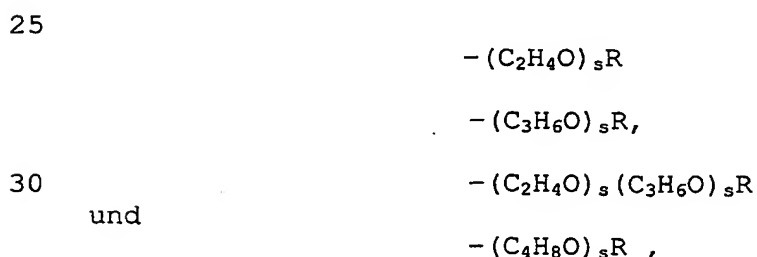
Beispiele für durch ein Stickstoffatom substituierte Reste R^7 sind





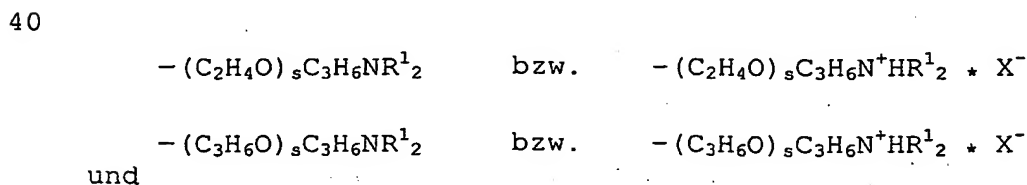
wobei Me ein Methylrest und Et ein Ethylrest bedeutet.

Beispiele für durch ein Sauerstoffatom substituierte Reste R^7 sind



35 wobei s eine ganze Zahl von 1 bis 30, bevorzugt 1 bis 20, ist und R die oben dafür angegebene Bedeutung hat, bevorzugt ein Methyl- oder Butylrest bedeutet.

Beispiele für durch ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom substituierte Reste R^7 sind

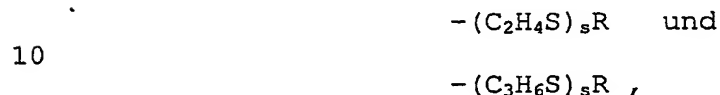




wobei s , R^1 und X^- die oben dafür angegebene Bedeutung haben und R^1 bevorzugt ein Methyl- oder Ethylrest bedeutet.

5

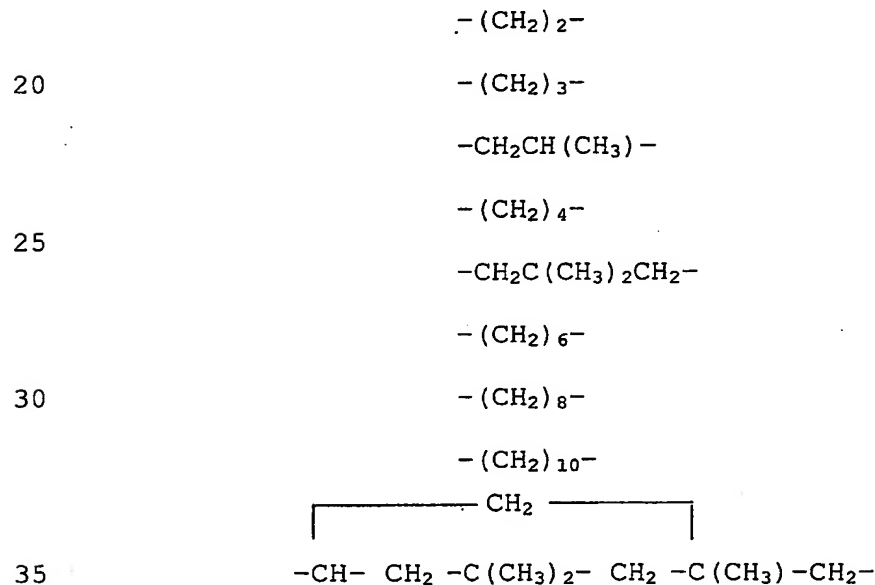
Beispiele für durch ein Schwefelatom substituierte Reste R^7 sind



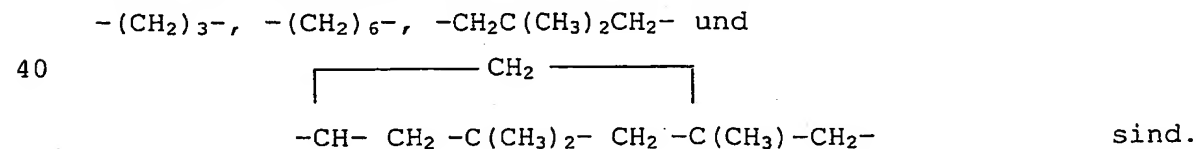
wobei s und R die oben dafür angegebene Bedeutung haben und R bevorzugt ein Methyl-, Ethyl- oder Butylrest bedeutet.

15

Beispiele für Reste R^8 sind



wobei Reste mit mindestens drei Kohlenstoffatomen bevorzugt sind und besonders bevorzugt die Reste

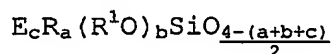


n ist vorzugsweise 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 und 10.

Die durch Polyaddition erhaltenen aminofunktionellen
 5 Organosiliciumverbindungen werden vorzugsweise hergestellt
 indem
 in einer ersten Stufe
 (Poly)amine (1) der allgemeinen Formel



wobei R^7 , R^8 , n und x die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 15 mit Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2)
 enthaltend Einheiten der allgemeinen Formel



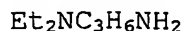
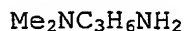
20 wobei R, R^1 , a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
 E gleich oder verschieden ist und einen einwertigen SiC-
 gebundenen organischen Rest, der eine Epoxygruppe enthält,
 bedeutet und
 25 c 0 oder 1 ist,
 mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c \leq 3$ ist und dass mindestens
 ein Rest E je Molekül enthalten ist,
 umgesetzt werden,
 mit der Maßgabe, dass das eingesetzte Verhältnis von N-gebun-
 30 denem Wasserstoff in (Poly)amin (1) zu Epoxygruppe in Organo-
 siliciumverbindung (2) ein solches ist, dass in Toluol
 lösliche, Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen
 erhalten werden,
 und in einer zweiten Stufe
 35 die in der ersten Stufe erhaltenen Aminogruppen aufweisenden
 Organosiliciumverbindungen durch Zugabe von Säuren (4),
 vorzugsweise mit einem pK_s -Wert von größer als 0, bevorzugt

größer als 2, besonders bevorzugt größer als 3, teilweise oder ganz protoniert werden, vorzugsweise ganz protoniert werden mit der Maßgabe, daß Ammoniumgruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen erhalten werden, die mindestens eine
5 Gruppierung aus zwei protonierten Stickstoffatomen, die über mindestens drei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind, enthalten.

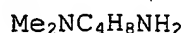
Bei der Polyaddition werden in der ersten Stufe als
10 Aminogruppen aufweisende Organosiliciumverbindungen solche erhalten, die in Toluol löslich sind, d.h. es werden unvernetzte Organosiliciumverbindungen erhalten, im Gegensatz zu in Toluol unlöslichen Organosiliciumverbindungen, die vernetzt sind. Die erhaltenen Organosiliciumverbindungen sind
15 in jedem Mischungsverhältnis in Toluol löslich, vorzugsweise sind sie bei einer Temperatur von 25°C und einem Druck von etwa bei 1020 hPa zu 100 Gewichtsprozent in Toluol löslich, wenn Organosiliciumverbindungen und Toluol im Verhältnis 1:1 (Gewichtsteile), bevorzugt 1:10 (Gewichtsteile,) gemischt
20 werden.

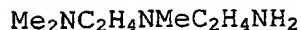
Die nach der Polyaddition erhaltenen Ammoniumgruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen enthalten Siloxanblöcke, die über mindestens einen zwei- oder
25 mehrwertigen Ammoniumrest miteinander verbunden sind.

Beispiele für (Poly)amine (1) sind primäre Amine der allgemeinen Formel R^7-NH_2 , wobei R^7 ein durch ein Stickstoffatom substituierter Rest ist,
30 wie



35





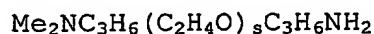
5

und

4-Amino-2,2,6,6-tetramethylpiperidin,

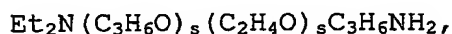
4-Amino-1,2,2,6,6-pentamethylpiperidin,

und primäre Amine der allgemeinen Formel $\text{R}^7\text{-NH}_2$,
 10 wobei R^7 ein durch ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom
 substituierter Rest ist, wie



und

15

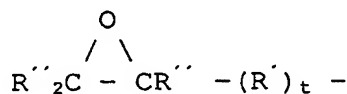


wobei wobei s die oben dafür angegebene Bedeutung hat,
 Me ein Methylrest, Et ein Ethylrest und Bu ein n-Butylrest
 bedeutet.

20

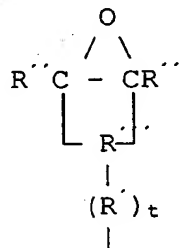
Weitere Beispiele für (Poly)amine (1) sind
 Propylendiamin, 1,6-Diaminohexan, Dipropylentriamin,
 Isophorondiamin und Neopentandiamin

25 Die Reste E sind vorzugsweise solche der Formel



30

oder

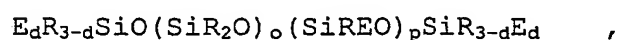


35

40

wobei R', R'', R''' und t die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

Bei der Polyaddition werden bevorzugt als Epoxygruppen
5 aufweisende Organosiliciumverbindungen (2) solche der allgemeinen Formel



10 wobei R und E die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
d 0 oder 1, insbesondere 1,
o 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 1000, insbesondere 5 bis 200, und
p 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10, insbesondere 0 oder 1
15 bis 6, besonders bevorzugt 0, ist,
eingesetzt.

Die Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2)
haben vorzugsweise eine Viskosität von 1 bis 100.000 mPa.s bei
20 25°C, bevorzugt 10 bis 2.000 mPa.s bei 25°C.

Beispiele für Reste E sind

25 3,4-Epoxibutyl,

5,6-Epoxihexyl,

7,8-Epoxioctyl,

30 Glycidoxyethyl,

Glycidoxypropyl,

2-(3,4-Epoxicyclohexyl)ethyl,

35

2-(3-Epoxiphenyl)ethyl

sowie der Epoxirest selbst,

wobei der Glycidoxypropyl- und der 2-(3,4-Epoxicyclohexyl)ethyl
5 bevorzugt sind, insbesondere der Glycidoxypropylrest.

Verfahren zur Herstellung von Epoxygruppen aufweisenden
Organosiliciumverbindungen (2) sind dem Fachmann bekannt.
Bevorzugte Ausführungen sind die Epoxidation von aliphatisch
10 ungesättigten Organopolysiloxanen und die durch
Edelmetall(verbindungen) katalysierte Addition endständig
ungesättigter organischer Epoxiverbindungen, wie
Allylglycidether oder 4-Vinylcyclohexenoxyd an
Organopolysiloxane, die Si-gebundenen Wasserstoff enthalten.

15 Die bei der Polyaddition eingesetzten Epoxygruppen aufweisenden
Organosiliciumverbindungen (2) enthalten pro Molekül bevorzugt
1 bis 10, insbesondere 1 bis 6 Epoxygruppen. Eine besonders
bevorzugte Ausführung ist die Verwendung von α,ω -
20 Diepoxypolysiloxanen.

Bei der Polyaddition werden bevorzugt (Poly)amine (1) mit 2 bis
10 N-gebundenen Wasserstoffatomen, insbesondere mit 2 bis 6 N-
gebundenen Wasserstoffatomen verwendet. Die Anzahl der
25 Stickstoffatome pro Molekül ist davon zunächst unabhängig,
beträgt aber bevorzugt 2 bis 4.

Bei der Polyaddition können gegebenenfalls Amine (3) mit nur
einer N-H-Gruppe pro Molekül mitverwendet werden, da diese als
30 Endstopper fungieren und so die Polyaddition kontrollierbarer
machen.

Gegebenenfalls mitverwendete Amine (3) sind vorzugsweise solche
der allgemeinen Formel



wobei R^{IV} und R^V gleich oder verschieden sind und einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest bedeuten, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe von Stickstoff- und Sauerstoffatomen unterbrochen sein kann, oder R^{IV} und R^V zusammen einen zweiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeuten.

Beispiele für Amine (3) sind

- 10 Dibutylamin, Piperidin, Diethanolamin, Trimethylethylendiamin, Bis-(2-diethylaminoethyl)amin und Bis-(3-dimethylamino-propyl)amin.

Amine (3) werden gegebenenfalls vorzugsweise in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der (Poly)amine (1) eingesetzt.

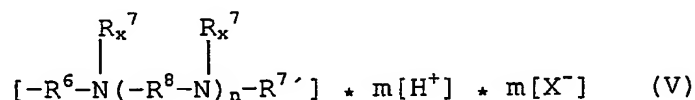
Bei der Polyaddition beträgt das Verhältnis von (Poly)aminen (1) zu Epoxygruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen (2) vorzugsweise 1:1 bis 10:1, bevorzugt 1:1 bis 5:1 und besonders bevorzugt 1:1 bis 4:1.

Bei der Polyaddition orientiert sich die Stöchiometrie der Reaktion am Verhältnis von N-gebundenem Wasserstoff in (1) zu Epoxygruppen in (2) (N-H/Epoxi). Dieses Verhältnis N-H/Epoxi kann in weiten Bereichen variiert werden, je nach Art der Einsatzstoffe und Zielbereich der Viskositäten der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen. Vorzugsweise wird aber ein N-H/Epoxi-Verhältnis von größer gleich ≥ 1 eingestellt, damit sämtliche Epoxygruppen abreagieren können unter der Bedingung, dass in Toluol lösliche Produkte, d.h. unvernetzte Produkte erhalten werden. Es liegt im Wissen des Fachmannes abhängig von der Anzahl der N-H-Gruppen in (1) und Epoxygruppen in (2), also der Funktionalität der Edukte, bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das N-H/Epoxi-Verhältnis so

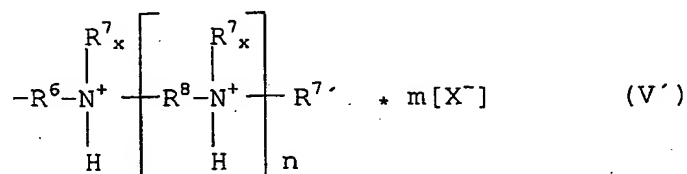
einzustellen z.B. experimentell über das Durchführen von Versuchen, dass in Toluol lösliche Produkte erhalten werden. Da auch Nebenreaktionen sowie unvollständige Reaktionsfolgen mit Umsätzen unter 100 % der Theorie Einfluss nehmen, weiß der
 5 Fachmann, dass eventuelle Grenzwerte experimentell zu bestimmen sind, falls besonders viskose Produkte hergestellt werden sollen.

Die Polyaddition wird in der ersten Stufe vorzugsweise bei
 10 Temperaturen über 25°C durchgeführt, obwohl auch bei normaler Umgebungstemperatur bereits eine nachweisbare Reaktion erfolgt. Im Interesse eines schnellen und vollständigen Reaktionsablaufes sind aber Temperaturen über 60°C bevorzugt, insbesondere im Bereich von 80 bis 180°C, besonders bevorzugt zwischen 100 und
 15 150°C. Die Polyaddition wird vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also bei etwa 1000hPa, durchgeführt, wobei besonders bei flüchtigen (Poly)aminen (1) ein erhöhter Druck von Vorteil ist, um Verluste von N-H-Funktionen durch Abdampfen und damit eine Stöchiometrieänderung zu vermeiden.

20 Bevorzugt werden alle basischen Stickstoffatome in den Aminogruppen aufweisenden Organosiliciumverbindungen protoniert, wobei auch die gegebenenfalls in den Resten R⁷ enthaltenen Stickstoffatome protoniert sind, so dass als
 25 Rest Y bevorzugt solcher der Formel

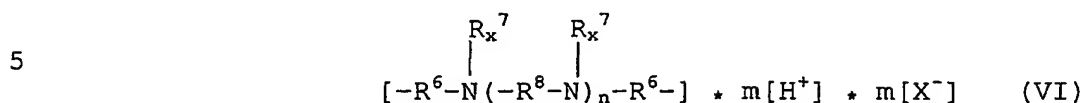


30 bzw. in anderer Schreibweise

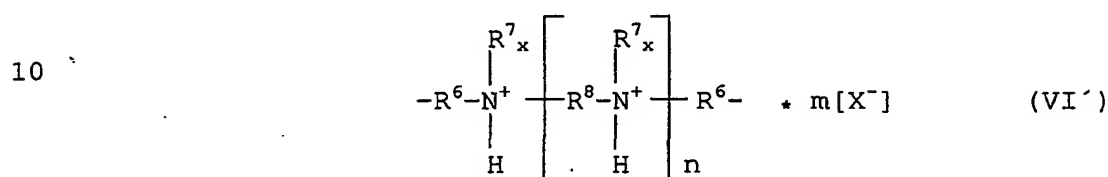


35

und als gegebenenfalls enthaltender Rest Y' bevorzugt solcher der Formel



bzw. in anderer Schreibweise



- 15 wobei m gleich der Summe aus n+1 und der Gesamtanzahl aller in den Resten R⁷ gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome ist,
[also höchstens m=n+1+(n+1)Σ(N-Atome in R⁷)]
R⁶, R⁷, R^{7'}, R⁸ und X⁻ die oben dafür angegebene Bedeutung haben,
20 mit der Maßgabe, dass die gegebenenfalls in R⁷ enthaltenen basischen Stickstoffatome protoniert sind, erhalten wird.

Die so erhaltenen Organosiliciumverbindungen sind vorzugsweise
25 in Wasser löslich oder selbstemulgierend.

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen haben vorzugsweise eine Viskosität von 50 - 5.000.000 mPa.s bei 25°C, bevorzugt 100 - 100.000 mPa.s bei 25°C, besonders
30 bevorzugt von 100 - 30.000 mPa.s bei 25°C.

Die positiv geladenen Stickstoffatome in den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen werden vorzugsweise erhalten durch Umsetzung der aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen mit
35 Säuren. Bevorzugt werden als Säuren wasserlösliche organische und anorganische Säuren, vorzugsweise mit einem pK_s-Wert von größer als 0, bevorzugt größer als 2, besonders bevorzugt größer als 3, verwendet.

Beispiele für Säuren sind

Monocarbonsäuren der allgemeinen Formel $R^{10}-COOH$,

wobei R^{10} ein Wasserstoffatom oder ein Kohlenwasserstoffrest mit

5 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je Rest bedeutet, wie

Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure,

Pivalinsäure, Sorbinsäure, Benzoesäure, Salicylsäure und

Toluylsäure,

und Dicarbonsäuren der allgemeinen Formel $HOOC-R^{11}-COOH$,

10 wobei R^{11} die oben dafür angegebene Bedeutung hat, wie

Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Malonsäure und

Phthalsäure,

wobei die Monocarbonsäuren bevorzugt sind.

Besonders bevorzugt sind Ameisensäure, Essigsäure und

15 Propionsäure.

Weitere Beispiele für Säuren sind Sulfonsäuren der allgemeinen
Formel $R^{10}-SO_3H$,

wobei R^{10} die oben dafür angegebene Bedeutung hat, wie

20 Methansulfonsäure, Butansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure
und Toluolsulfonsäure,

sowie anorganische Säuren, wie Salzsäure, Bromwasserstoffsäure,
Schwefelsäure und Phosphorsäure. Die Verwendung dieser starken
Säuren ist nicht bevorzugt.

25

Beispiele für Kohlenwasserstoffreste R^{10} sind die
Kohlenwasserstoffreste R.

Dementsprechend enthalten die erfindungsgemäßen

30 Organosiliciumverbindungen vorzugsweise als Anionen X^- die

korrespondierenden Anionen der eingesetzten Säuren. Beispiele
für Anionen X^- sind daher

$R^{10}-COO^-$, $^-OOC-R^{11}-COO^-$ und $R^{10}-SO_3^-$,

wobei R^{10} und R^{11} die oben dafür angegebene Bedeutung haben.

35

Die Säuren werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 Gew.-% bis 10 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 Gew.-% bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen, eingesetzt.

5

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen enthalten vorzugsweise mindestens 0,5 Gew.-%, bevorzugt mindestens 0,8 Gew.-% positiv geladene Stickstoffatome, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, bevorzugt höchstens 5 Gew.-% positiv geladene

10 Stickstoffatome

Die erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen werden vorzugsweise in Form von wässrigen Lösungen oder Microemulsionen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt.

15

Die wässrigen Zubereitungen enthalten vorzugsweise 0,1 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 25 Gew.-% erfindungsgemäße Organosiliciumverbindungen, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der wässrigen Zubereitungen.

20

Zur Stabilisierung solcher wässrigen Zubereitungen können nicht-wässrige, aber mit Wasser kompatible Lösemittel, wie Isopropanol, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonobutylether, Dipropylenglykol oder

25 Dipropylenglykolmonomethylether, mitverwendet werden.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Behandlung, insbesondere Imprägnierung, von organischen Fasern können alle organischen Fasern die vorzugsweise in Form von textilen

30 Flächengebilden, wie Vliesen, Matten, Strängen, gewebten, gewirkten oder gestrickten Textilien vorliegen, in Düsenfärbemaschinen imprägniert werden, die auch bisher in Düsenfärbemaschinen behandelt werden konnten.

Beispiele für Fasern, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren

35 imprägniert werden können, sind solche aus Keratin, insbesondere Wolle, Polyvinylalkohol, Mischpolymere von

Vinylacetat, Baumwolle, Rayon, Hanf, natürliche Seide, Polypropylen, Polyethylen, Polyester, Polyurethan, Polyamid, Cellulose und Gemische aus mindestens zwei solcher Fasern. Wie aus der vorstehenden Aufzählung ersichtlich, können die Fasern natürlicher oder synthetischer Herkunft sein. Die textilen Flächengebilde liegen bevorzugt in Form von Stoffbahnen oder bei rundgestrickter Ware als Maschenwarenschläuche vor.

Die Behandlung der organischen Fasern mit den erfindungsgemäßen Organosiliciumverbindungen erfolgt in den eingangs beschriebenen Düsenfärbemaschinen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise bei einer Temperatur von 5°C bis 150°C, bevorzugt von 10°C bis 80°C und vorzugsweise beim Druck der umgebenden Atmosphäre, also etwa bei 1020 hPa (abs.), durchgeführt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten organischen Fasern weisen einen weichen Griff auf.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die erfindungsgemäßen aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen schon bei Aminzahlen selbstdispersgierendes Verhalten zeigen, bei denen klassische Aminosilicone nicht selbstdispersgierend sind.

Weiterhin hat das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil, dass eine erhebliche Arbeits- und Kostenersparnis erreicht wird, da durch die Ausrüstung der Textilien in Düsenfärbemaschinen eine zusätzliche Zwischentrocknung und Foulardpassage vermieden wird. Weiterhin wird durch das erfindungsgemäße Verfahren die Gefahr von Fleckenbildung auf den textilen Fasermaterialien stark minimiert.

Herstellung der aminofunktionellen Organosiliciumverbindungen und deren wässrige Zubereitungen:

Beispiel 1:

100 g eines Polydimethylsiloxans mit Trimethylsilylendgruppen
5 und Mercaptopropylseitengruppen mit einer Viskosität von 1200
mPa*s bei 25°C und einem Schwefelgehalt von $w(S) = 0,65 \%$ wird
in einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler
ausgestatteten 250 ml Dreihalskolben mit 20 g
Dimethylaminoethylacrylat und 0,25 g Azobisisobutyronitril
10 unter Stickstoff langsam auf 65°C erwärmt. Diese Temperatur
wird über acht Stunden gehalten, wobei sich die Viskosität der
im Laufe der Reaktionszeit auf 7892 mPa*s bei 25°C steigert.
Das erhaltene Produkt ist schwach gelb gefärbt und klar und hat
eine Aminzahl von 1,1 mmol/g (entspricht 1,5 Gew.-%
15 Stickstoff).

15 g des so erhaltenen Öls werden mit 15 g 2-Propanol homogen
vermischt, zu dieser Mischung wird 1 g Eisessig gegeben und
dieser ebenfalls homogen eingemischt. Wird zu dieser Mischung
20 69 g entionisiertes Wasser zugesetzt, wird eine klare, schwach
gelblich gefärbte Lösung erhalten. Die aminofunktionelle
Organosiliciumverbindung weist 1,5 Gew.-% positiv geladenen
Stickstoff auf.

25 Beispiel 2:

100 g eines Polydimethylsiloxans mit Trimethylsilylendgruppen
und Mercaptopropylseitengruppen mit einer Viskosität von 1200
mPa*s bei 25°C und einem Schwefelgehalt von $w(S) = 0,65 \%$ wird
30 in einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler
ausgestatteten 250 ml Dreihalskolben mit 20 g
Dimethylaminoethylmethacrylat und 0,25 g Azobisisobutyronitril
unter Stickstoff langsam auf 65°C erwärmt. Diese Temperatur
wird über acht Stunden gehalten und das Produkt nach der Zugabe.
35 von 8 g Toluolsulfonsäuremethylester gelöst in 50 g Isopropanol

nochmals vier Stunden bei 65°C gerührt. Das auf Raumtemperatur abgekühlte klare Produkt ergab bei der Titration mit alkoholischer HCl eine Aminzahl von 0,43 mmol/g (entspricht 1,6 Gew.-% Stickstoff).

5

22,25 g des so erhaltenen Öl werden mit 7,75 g 2-Propanol homogen vermischt, zu dieser Mischung wird 1 g Eisessig gegeben und dieser ebenfalls homogen eingemischt. Wird zu dieser Mischung 69 g entionisiertes Wasser zugesetzt, wird eine klare, schwach gelblich gefärbte Lösung erhalten. Die aminofunktionelle Organosiliciumverbindung weist 1,6 Gew.-% positiv geladenen Stickstoff auf.

10

Beispiel 3:

15

150 g eines α , ω -Bis-(glycidyloxypropyl)-polydimethylsiloxans der durchschnittlichen Kettenlänge Si-51 werden mit 4,6 g 3-Dimethylaminopropylamin in 17 g Diethylenglykolmonobutylether bei 150°C umgesetzt, bis die Epoxigruppen zu mehr als 99% abreagiert sind. Es wird eine 90%ige Lösung eines aminofunktionellen Siloxanpolyadditionsproduktes, das eine Aminzahl von 0,58 mequ./g (entspricht 0,8 Gew.-% Stickstoff) hat, erhalten.

20

Die so erhaltene Mischung wird mit 6,0 g Eisessig und weiteren 138 g Diethylenglykolmonobutylether versetzt und homogen vermischt. Eine wässrige Lösung aus 30% der erzeugten Lösung und 70% entionisiertem Wasser ist klar und farblos und bleibt bei 50°C über 4 Wochen hin unverändert klar. Die aminofunktionelle Organosiliciumverbindung weist 0,8 Gew.-% positiv geladenen Stickstoff auf.

30

35

Beispiel 4:

In einen mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer
 ausgestatteteten 250 ml Dreihalskolben werden 100,0 g eines
 5 Polydimethylsiloxans mit Trimethylsilylendgruppen und
 Glycidyletherpropylseitengruppen mit einer Viskosität von 1420
 mm^2/s bei 25°C und einem Epoxydgehalt von 0,0307 mol/g,
 6,1g 3,3-Imino-bis(N,N-dimethylpropylamin) der Formel
 $(\text{CH}_3)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_3)_2$
 10 und 15,9 g 1-Butanol eingewogen und sechs Stunden bei ca. 135°C
 unter Rückfluß gerührt. Die leicht trübe, schwach gelbliche
 Lösung wird im Rotationsverdampfer bei 150°C und Vollvakuum
 ausgeheizt und anschließend filtriert. Das erhaltene Produkt
 mit einer Aminzahl von 0,91 mmol/g (entspricht 1,3 Gew.-%
 15 Stickstoff) ist schwach gelb gefärbt und klar.

Das so erhaltene Öl wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen
 Verfahrensweise gelöst. Die aminofunktionelle
 Organosiliciumverbindung weist 1,3 Gew.-% positiv geladenen
 20 Stickstoff auf.

Beispiel 5:

150 g eines α,ω -Bis-(glycidylxypropyl)-polydimethylsiloxans
 25 der durchschnittlichen Kettenlänge Si-51 werden mit
 8,02 g Isophorondiamin $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$
 der Formel
 und 4,5 g Isopropanol homogen vermischt und 24 Stunden bei
 110°C gehalten. Es wird ein Siloxanpolymer mit 60 Pa.s bei 25°C
 30 erhalten, das sich in der gleichen Menge Toluol klar auflöst
 und frei von Gelanteilen ist. Im ^1H -NMR-Spektrum sind keine
 Epoxiprotonen mehr erkennbar (Nachweisgrenze ca. 1%). Das
 aminofunktionelle Siloxanpolymer hat eine Aminzahl von 0,59
 mequ./g (entspricht 0,8 Gew.-% Stickstoff).

Das so erhaltene Öl wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen
Verfahrensweise gelöst. Die aminofunktionelle
Organosiliciumverbindung weist 0,8 Gew.-% positiv geladenen
Stickstoff auf.

5

Beispiel 6:

- In einen mit Rührer, Rückflußkühler und Thermometer
ausgestatteten 500 ml Dreihalskolben werden 116,0 g (1 mol)
10 Hexamethyldiamin, 91,4 g (0,5 mol)
Chlorpropyldimethoxymethylsilan und 200 g Toluol eingewogen und
acht Stunden bei ca. 114°C unter Rückfluß gerührt. Der Ansatz
trübt schnell ein und ein voluminöser Niederschlag bildet sich.
Der Niederschlag wird bei Raumtemperatur abgenutscht und die
15 Mutterlauge im Rotationsverdampfer bei 120°C und einem Druck
von 20 mbar über eine Stunde destilliert. Wird die
zurückbleibende Flüssigkeit durch Filtration von ihrer Trübung
befreit, so wird das Rohsilan als eine schwach gelbe,
leichtbewegliche Flüssigkeit erhalten. In einen 250 ml
20 Dreihalskolben werden nun 15 g dieser Flüssigkeit mit 100 g
Octamethyltetrasiloxan vermischt und 0,1 g
Tetrabutylphosphoniumhydroxid (40 Gew.-% in Wasser) zugegeben.
Diese Mischung wird unter Stickstoffinertisierung auf 100°C
erhitzt und vier Stunden bei dieser Temperatur gehalten.
25 Anschließend wird nochmals 0,1 g Tetrabutylphosphoniumhydroxid
(40 Gew.-% in Wasser) zugegeben und weitere zwei Stunden bei
100°C temperiert. Das leicht gelbe Produkt weist eine
Viskosität von 320 mPa*s bei 25°C auf und eine mit
alkoholischer HCl titrierbare Aminzahl von 0,99 mmol/g
30 (entspricht 1,4 Gew.-% Stickstoff).

Das so erhaltene Öl wird nach der in Beispiel 1 beschriebenen
Verfahrensweise gelöst. Es wird eine blaustichige, leicht
opaleszente aber durchsichtige Lösung erhalten. Die

aminofunktionelle Organosiliciumverbindung weist 1,4 Gew.-% positiv geladenen Stickstoff auf.

Vergleichsversuch 1:

5

15 g eines Siloxanes mit Methoxy-Endgruppen und Aminoethylaminopropyl-Seitenketten (0,84 Gew.-% Stickstoff; Viskosität bei 25°C: 1000 mPa*s) werden mit 15 g 2-Propanol homogen vermischt, zu dieser Mischung ein 1 g Eisessig gegeben und dieser ebenfalls homogen eingemischt. Wird zu dieser Mischung 69 g entionisiertes Wasser zugesetzt wird zunächst eine weiße Dispersion, die sich schnell in Öl und Wasserphase trennt, erhalten.

15 Vergleichsversuch 2:

15 g eines Siloxanes mit Methoxy-Endgruppen und Aminoethylaminopropyl-Seitenketten (0,84 Gew.-% Stickstoff; Viskosität bei 25°C: 1000 mPa*s) wurden mit 10 g eines Isotridecylethoxylpolyethylenglykoles mit durchschnittlich sieben Ethylenoxideinheiten, 1 g Essigsäure (100 Gew.-%) und 15 g Isopropanol solange verrührt, bis eine klare Mischung erhalten wurde. Anschließend wurden insgesamt 69,5 g Wasser in kleinen Portionen unter Rühren in das Gemisch gegeben. Es wurden eine klare bis leicht bläuliche Mikroemulsion erhalten.

Ausrüstung von Textilien:

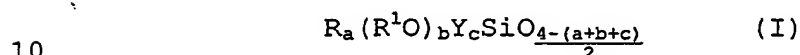
30 Beispiel 7:

Die in Beispielen 1 bis 6 und im Vergleichsversuch 2 erhaltenen wässrigen Zubereitungen wurden zur Ausrüstung eines Stoffes in einem Mathis Labor Overflow Jet Färbeapparat Typ JFO eingesetzt. Hierbei wurden jeweils 1 kg einer Baumwolle/Polyester-

Webware (40 % / 60 %) mit einem Warengewicht von ca. 220 g/m² in zehn Liter Flotte, die 30 g der jeweiligen wässrigen Zubereitung und mit 5 g Eisessig versetzt worden war, bei 40°C und einer Flottenumwälzung von ca. 4000 l/h behandelt. Hierbei zeigten die aus den Beispielen 1 bis 6 erhaltenen wässrigen Zubereitungen lediglich in den ersten Minuten der Behandlung leichtes Schäumen. Die erhaltenen Flotten enthielten vom ausgerüsteten Stoff stammende Flusen, waren ansonsten jedoch klar. Die nach Vergleichsversuch 2 erhaltene wässrige Zubereitung schäumte hingegen so stark, dass der Versuch nach ca. fünf Minuten abgebrochen werden musste. Die erhaltene Flotte war graustichig trüb und im Jet waren am Schauglas und an den beheizten Flächen Siliconabscheidungen erkennbar. Alle Muster zeigten nach einer Trocknung bei 120°C und anschließender achtstündiger Konditionierung bei 25°C und 65 % Luftfeuchtigkeit einen gegenüber dem unausgerüsteten Gewebe stark verbesserten Griff und Weichheit.

Patentansprüche

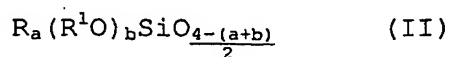
1. Verfahren zur Behandlung von organischen Fasern mit
 5 wässrigen Zubereitungen von aminofunktionellen
 Organosiliciumverbindungen enthaltend
 (a) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel



wobei R gleich oder verschieden ist und einen
 einwertigen gegebenenfalls halogenierten
 15 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen je
 Rest bedeutet,
 R^1 gleich oder verschieden ist und einen einwertigen
 Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen je
 Rest bedeutet,
 20 a 0, 1, 2 oder 3 ist,
 b 0, 1, 2 oder 3 ist,
 c 1, 2 oder 3, ist
 mit der Maßgabe, dass die Summe $a+b+c \leq 3$ ist,
 Y einen einwertigen mindestens 2 positiv geladene
 25 Stickstoffatome aufweisenden organischen Rest bedeutet,
 mit der Maßgabe, dass sich zwischen den positiv
 geladenen Stickstoffatomen im Rest Y jeweils mindestens
 drei Kohlenstoffatome, die gegebenenfalls durch
 separate Heteroatome unterbrochen oder substituiert
 30 sein können, befinden und
 mit der Maßgabe, dass die Organosiliciumverbindungen
 mindestens 0,35 Gew.-% positiv geladene Stickstoffatome
 enthalten,

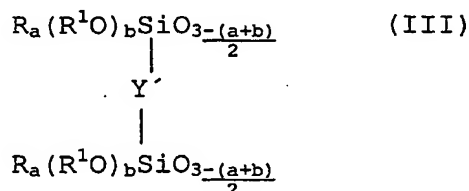
und

- 35 (b) mindestens eine Siloxaneinheit der allgemeinen Formel



wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die Summe a+b_≤3 ist,
 5 in Düsenfärbemaschinen.

2. Verfahren nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, dass die
 Organosiliciumverbindungen
 10 (c) mindestens eine Brückeneinheit der allgemeinen Formel

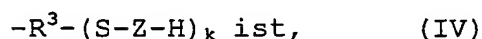


wobei R, R¹, a und b die oben dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die Summe a+b_≤2 ist und
 Y' einen zweiwertigen mindestens 2 positiv geladene
 25 Stickstoffatome aufweisenden organischen Rest bedeutet, mit
 der Maßgabe, dass sich zwischen den positiv geladenen
 Stickstoffatomen im Rest Y' jeweils mindestens drei
 Kohlenstoffatome, die gegebenenfalls durch separate
 Heteroatome unterbrochen oder substituiert sein können,
 30 befinden,
 enthalten.

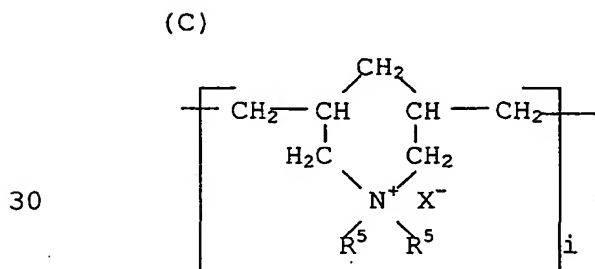
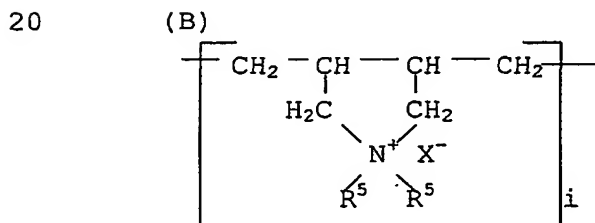
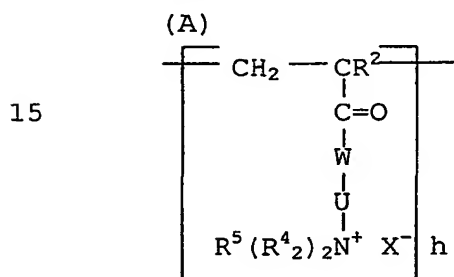
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
 35 dass als organische Fasern textile Flächengebilde verwendet
 werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch
 40 gekennzeichnet, dass als wässrige Zubereitungen wässrige
 Lösungen oder Microemulsionen eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Y ein Rest der Formel

5



- ist, wobei R^3 ein zweiwertiger linearer oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, der durch separate Heteroatome unterbrochen sein kann, k 1 oder 2, und Z ein Rest ausgewählt aus der Gruppe der Reste



und Mischungen aus den vorstehend genannten Resten (A), (B) und (C),

35

ist, wobei R^2 ein Wasserstoffatom oder ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R^4 ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,

5 R^5 ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen,
 W $-NR^2-$ oder $-O-$ (wobei R^2 die oben dafür angegebene Bedeutung hat),

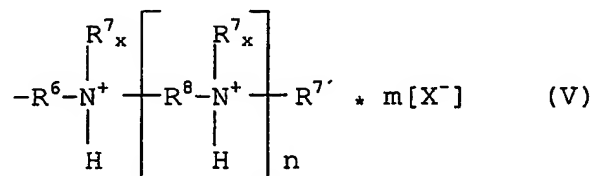
10 U ein linearer oder verzweigter Alkylenrest mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen,

X^- ein in wässriger Lösung stabiles, negativ geladenes Ion
 h 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 250 und
 i 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 400 ist,
 mit der Maßgabe, dass die Summe $h+i \geq 5$ ist.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Y ein Rest der Formel

20



25

ist, wobei R^6 ein zweiwertiger organischer Rest ist,
 R^7 ein Wasserstoffatom oder einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 60 Kohlenstoffatomen je Rest, der durch ein oder mehrere separate Heteroatome ausgewählt aus der Gruppe der Stickstoff-, Sauerstoff-, Schwefel- oder Halogenatome unterbrochen oder substituiert sein kann, bedeutet,

30

$R^{7'}$ die Bedeutung von R^7 hat,

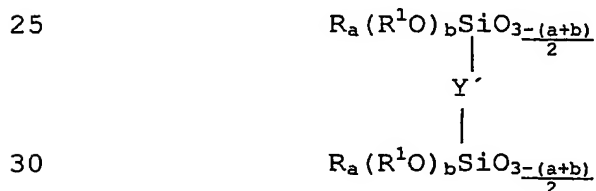
35

R^8 ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist,
 n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 10 ist,

m gleich der Summe aus n+1 und der Gesamtanzahl aller in den Resten R⁷ gegebenenfalls enthaltenen basischen Stickstoffatome ist,
 mit der Maßgabe, dass die gegebenenfalls in R⁷ enthaltenen basischen Stickstoffatome protoniert sind,
 5 x gleich oder verschieden ist und 0 oder 1 ist und X⁻ ein in wässriger Lösung stabiles, negativ geladenes Ion ist,
 mit der Maßgabe, daß die Formel (V) mindestens eine
 10 Gruppierung aus zwei protonierten Stickstoffatomen enthält, die über mindestens drei Kohlenstoffatome miteinander verbunden sind.

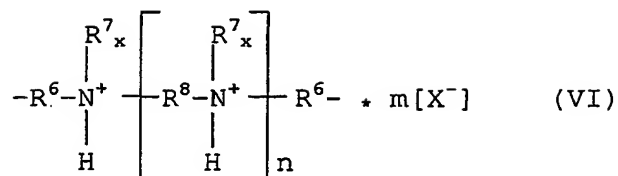
15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass R⁷ ein Wasserstoffatom ist.

20 8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Organosiliciumverbindung (c) mindestens eine Brückeneinheit der allgemeinen Formel enthält



35 wobei R, R¹, a und b die im Anspruch 1 dafür angegebene Bedeutung haben, mit der Maßgabe, dass die Summe a+b ≤ 2 ist und Y' ein Rest der Formel

5



ist, wobei R^6 , R^7 , R^8 , X^- , n , m und x die in Anspruch 6 dafür angegebene Bedeutung haben.

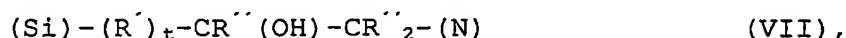
10

9. Verfahren nach Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass R^8 ein Rest der Formel $-(CH_2)_3-$ ist.

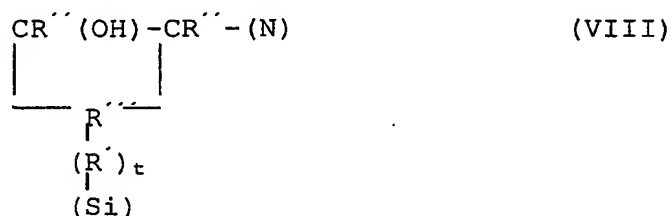
15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9 ist, dadurch gekennzeichnet, dass R^6 ein organischer Rest ausgewählt aus der Gruppe von

20



25



und

ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest,

30

ist, wobei $(Si)-$ die Bindung zum Siliciumatom und $-(N)$ die Bindung zum Stickstoffatom bedeutet,

R' ein zweiwertiger Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je Rest ist, der durch ein

35

Ethersauerstoffatom substituiert sein kann,

R'' ein Wasserstoffatom oder ein einwertiger

Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen je

Rest ist, der durch ein Ethersauerstoffatom substituiert
sein kann,

R''' einen dreiwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 3 bis 12
Kohlenstoffatomen je Rest ist und

5 t 0 oder 1 ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/03292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06M15/643 C08G77/04 D06P5/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06M C08G D06P D06B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 921 895 A (SCHAEFER DIETMAR ET AL) 1 May 1990 (1990-05-01) column 1, line 40 - line 62 column 2, line 62 - column 7, line 68	1,6,7
Y	column 10, line 46 - line 50; claims	1-5
Y	DE 198 02 069 A (HUELS SILICONE GMBH) 22 July 1999 (1999-07-22) cited in the application claims 1-19	1-5
A	DE 196 52 524 A (RUDOLF GMBH & CO KG CHEM FAB) 18 June 1998 (1998-06-18) cited in the application the whole document	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 August 2001

Date of mailing of the international search report

22/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/03292

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4921895 A	01-05-1990	DE 3802622 A DE 58902798 D EP 0339179 A ES 2037287 T	10-08-1989 07-01-1993 02-11-1989 16-06-1993
DE 19802069 A	22-07-1999	CN 1229807 A EP 0930342 A JP 11269269 A US 6201093 B	29-09-1999 21-07-1999 05-10-1999 13-03-2001
DE 19652524 A	18-06-1998	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03292

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 D06M15/643 C08G77/04 D06P5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 7 D06M C08G D06P D06B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 921 895 A (SCHAEFER DIETMAR ET AL) 1. Mai 1990 (1990-05-01) Spalte 1, Zeile 40 - Zeile 62 Spalte 2, Zeile 62 - Spalte 7, Zeile 68	1,6,7
Y	Spalte 10, Zeile 46 - Zeile 50; Ansprüche	1-5
Y	DE 198 02 069 A (HUELS SILICONE GMBH) 22. Juli 1999 (1999-07-22) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-19	1-5
A	DE 196 52 524 A (RUDOLF GMBH & CO KG CHEM FAB) 18. Juni 1998 (1998-06-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-10

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16. August 2001

22/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Koegler-Hoffmann, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/03292

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4921895 A	01-05-1990	DE 3802622 A	10-08-1989
		DE 58902798 D	07-01-1993
		EP 0339179 A	02-11-1989
		ES 2037287 T	16-06-1993
DE 19802069 A	22-07-1999	CN 1229807 A	29-09-1999
		EP 0930342 A	21-07-1999
		JP 11269269 A	05-10-1999
		US 6201093 B	13-03-2001
DE 19652524 A	18-06-1998	KEINE	